

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

## ⑫ 特許公報(B2)

平3-64606

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)10月7日

D 01 F 9/127

7199-4L

発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 炭素ファイブリル

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭61-500094

⑰ 国際出願 PCT/US85/02390

⑱ 出 願 昭60(1985)12月4日

⑲ 国際公開番号 WO86/03455

⑳ 国際公開日 昭61(1986)6月19日

㉑ 公表番号 昭62-500943

㉒ 公表日 昭62(1987)4月16日

優先権主張 ㉓ 1984年12月6日 ㉔ 米国(US) ㉕ 678701

㉖ 発 明 者 テネット、ハワード・ アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア・19348、ケネツ  
ジー ト・スクウェア、チャンドラー・ミル・ロード・301㉗ 出 願 人 ハイビリオン・カタリ アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02173、レクシント  
シス・インターナシヨ ン、スプリング・ストリート・128  
ナル・インコーポレイ  
テッド

㉘ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外1名

審 査 官 船 越 巧 子

㉙ 参 考 文 献 特開 昭58-197314 (JP, A) 特開 昭59-94620 (JP, A)  
特開 昭59-223299 (JP, A) 特開 昭60-104526 (JP, A)  
特開 昭59-59921 (JP, A) 特開 昭61-239013 (JP, A)  
「炭素繊維」大谷 杉郎 外2名著 第159頁~164頁(S58-7-1) 柳近代編集社  
「触媒」Vol.26 No.1 (1984年) P.2-6

1

2

## ㉚ 特許請求の範囲

1 約3.5~約70nmの範囲の実質的に一定の直径をもち、直径の約 $10^2$ 倍以上の長さをもち、規則的に配列した炭素原子の実質的に連続な層の多層から成る外部領域と内部コア領域とを有しており、各層とコアとがファイブリルの円柱軸に実質上同心的に配置されており、前記規則的に配列した炭素原子の各層は、C軸がファイブリルの円柱軸に実質的に直交している黒鉛質からなることを特徴とする実質的に円柱状の炭素ファイブリル。

2 コアが中空であることを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

3 内部コア領域が外部領域の規則的に配列した炭素原子よりも不規則な炭素原子を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

4 規則的に配列した炭素原子が黒鉛質であることを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

5 長さが直径の約 $10^3$ 倍以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

6 長さが直径の約 $10^4$ 倍以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

7 直径が約7~25nmであることを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

10 8 内部コア領域の直径が約2nmより大きいことを特徴とする請求の範囲1に記載のファイブリル。

発明の詳細な説明

発明の技術分野

15 本発明は、高い表面積、高い弾性ヤング率及び

高い引張り強さを有する黒鉛質炭素ファイブリルの製造に係る。より特定的には、本発明は従来の費用のかかる黒鉛化温度（約2900℃）を必要とすることなく、安価で入手し易い炭素先駆物質から触媒反応により成長させた前記ファイブリルに係る。

#### 発明の背景

繊維強化型複合材料は、特に強度、剛さ及び靱性のような機械的特性がその個々の成分又は他の非複合材料の特性に比較して優れているので、次第に重視されつつある。炭素繊維から形成された複合体は単位重量当たりの強度及び剛さが優れているので、航空宇宙学及び運動用品の分野で急速に使用されつつある。しかしながら、コストが高いためにその使用の拡大が阻まれている。

炭素繊維は、現在、最終ファイラメントにおいて炭素原子の異方性の良好な配向が確保されるように、注意深く維持されたテンション下で先駆物質たる有機ポリマー、特にセルロース又はポリアクリロニトリルの連続ファイラメントを制御下に熱処理することにより形成されている。炭素繊維のコストが高いのは、予め形成される有機繊維のコスト、炭化の際の重量損失、炭化速度が遅く設備が高価であること、及び連続ファイラメントを破断させないように細心の取り扱いが必要であるためである。

先駆物質ファイラメントのコスト及び重量損失を減少させるために、炭化水素ピッチファイバーを紡糸及び炭化する方法が精力的に開発されている。これまでのところ、最終生成中に炭素原子の所望の配向を確保するために必要なピッチ前処理、紡糸条件及び後処理は、有機ポリマーを使用する従来方法とほぼ同程度の費用がかかっている。高い配向及び最良の特性を得るためには、どちらの方法も連続ファイラメントを使用しなければならない。繊維直径には6～8マイクロメートルの事実上の下限があり、これにより小さいと紡糸及び後処理で過度の繊維破断が生じる。

炭素繊維形成に関する全く別のアプローチとして、例えばCO/H<sub>2</sub>、炭化水素及びアセトンのような各種の炭素含有気体を金属表面で触媒分解して炭素ファイラメントを製造する方法がある。これらのファイラメントは多様な形態（例えば直線状、ねじれ状、螺旋状、分枝状）及び直径（例えば数

十オングストロームから数十ミクロンの範囲）を有している。一般に、いくつかのファイラメント形態の混合物が得られ、しばしば他の非ファイラメント状炭素と混合されている（Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.14, 1978参照）。この種の従来から形成されている炭素ファイラメントは、十分に組織化されていない「熱炭素」の被膜を有していることが多い。強化用として必要な高い強度及び弾性率の特性を備えるのは、繊維軸に対して垂直なC軸で配向された比較的大きい黒鉛質領域を有しており且つ熱炭素被膜をほとんど又は全くもたない比較的直線状のファイラメントに限られる。

ファイラメント状炭素の形成について記載しているほとんどの報告は、形成されたファイラメントの具体的な形態について述べていないので、ファイラメントが強化用として好適であるか否かを判断することは困難である。例えば、Baker他は英国特許第149930号（1977）中において、触媒粒子上で675～775℃でアセチレン又はジオレフィン分解すると炭素ファイラメントが形成されることを開示している。しかしながら、このファイラメントの構造については何ら記載していない。ヨーロッパ特許出願EP56004号（1982）中でTates及びBakerはFeOx担体上でファイラメント状の炭素を形成することによつて記載しているが、形成された炭素ファイラメントの構造については同様に何らの情報も開示していない。Bennett他は英国 Atomic Energy Authority Report AERE-R7407中でアセトンの触媒分解からファイラメント状の炭素を形成することについて記載しているが、形成された炭素の形態、従つて強化用として好適であるかどうかについては同様に何ら示唆していない。

いくつかの研究者のグループは、炭化水素の触媒分解により直線状に炭素ファイラメントを形成することを開示している。Oberlin、Endo及びKoyamaは、ベンゼンのような芳香族炭化水素を約1100℃の温度で金属触媒粒子により炭素繊維に転換することを報告している（Carbon 14: 133 (1976)）。炭素ファイラメントは、ほぼ触媒粒子の直径に等しい規則的に配列した黒鉛質コアと、これを囲むほとんど組織化されていない熱炭素の被膜を含んでいる。最終ファイラメント直径は0.1～80ミクロンの範囲である。前記研究者らは、黒鉛質

コアが急速に触媒反応によつて成長し、熱炭素がコア上に析出すると述べているが、2つの工程が「統計的に共存するので」分離することができないとも述べている (Journal of Crystal Growth 32: 335(1976))。熱炭素で被覆された繊維は強度及び剛さが低く、複合体の強化充填材として有効ではない。フィラメント全体を高度に規則的に配列された黒鉛質炭素に転換するには、付加的な2500~3000℃の高温処理が必要である。この方法は、予め形成されている有機繊維をテンションで熱処理することが困難及び費用がかかるとい問題を改良するかもしれないが、繊維成長及び高温黒鉛化の2段階の工程を必要とするという欠点がある。更に、前記研究者らは重要な触媒製造について何も記載しておらず、触媒粒子は他から入手したものであるように思われる。より最近の研究では触媒粒子の製造が開発されているが、この場合も触媒コア成長と熱炭素析出との2公定は分離していない (Extended Abstracts, 16th Biennial Conference on Carbon: 523(1983))。

Tibbettsは、304型ステンレス鋼管内で950~1075℃の温度で天然ガスの熱分解により直線状の炭素繊維を形成することについて記載している (Appl. Phys. Lett. 42(8): 666(1983))。繊維は、まず触媒反応により繊維の長さが増加し次に炭素の熱分解析出により厚さが増加するというKoyama及びEndoと同様の2段階で成長することが報告されている。Tibbettsは、この2段階が「オーバーラップ」していること及び熱分解によつて析出する熱炭素を含まないフィラメントを成長させることができないと述べている。更に、Tibbettsのアプローチは少なくとも2つの理由で工業的には実施不可能である。まず、鋼管内の遅い炭化（典型的には約10時間）の後にしか繊維の成長が開始されず、従つて全体的な繊維製造速度が遅くなる。第二に、反応管は繊維形成工程で消耗されるので、工業的規模での実施は困難でありまた費用もかかる。

触媒反応により、炭化水素先駆物質を、熱分解によつて析出する熱炭素を実質的に含まない炭素フィラメントに転換できること、従来技術でフィラメントの長さ成長段階と「オーバーラップ」及び「共存する」として報告されている厚さ増加段階を回避できることが、本発明に於いて予期せず

して発見された。この結果、マトリックスの強化、表面積の非常に大きいを有する電極材料の製造及び電磁波からの物体のシールドに有効な強度の高いファイブ rilを直接形成することが可能になる。

#### 発明の要約

本発明は、約3.5~約70ナノメートル、例べば約7~25ナノメートルの実質的に一定の直径をもち、直径の約 $10^2$ 倍以上の長さをもち、規則的に配列した炭素原子の実質的に連続な層の多層から成る外部領域と、内部コア領域とを有する実質的に円柱状の炭素ファイブ rilに係り、前記各層とコアとがファイブ rilの円柱軸に実質上同心的に配置されており、前記規則的に配列した炭素原子の各層は、C軸がファイブ rilの円柱軸に実質的に直交している黒鉛質からなることを特徴とする。本発明の炭素ファイブ rilは、熱炭素被膜を実質的に含まない。

ファイブ rilの内部コアは中空であり得るか、又は外部領域の規則的に配列された炭素原子よりも規則性が低い炭素原子を含んでもよい。外部領域の規則的に配列された炭素原子は、本質的に黒鉛質の性質を有する。

本発明の炭素ファイブ rilは、約850℃~約1200℃の温度で好適な時間好適な圧力で、好適な金属含有粒子を好適な気体状炭素含有化合物と接触させることにより製造され得、炭素含有化合物と金属含有粒子との乾燥重量比は少なくとも約100:1とする。

金属含有粒子と炭素含有化合物との接触は、炭素と反応して気体生成物を生成することの可能な化合物、例えばCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Oの存在下で実施され得る。

好適な炭素含有化合物は、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナトレン、アントラセン又はこれらの混合物のような芳香族炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物のような非芳香族炭化水素、及び例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノールもしくはエタノール又はこれらの混合物のような酸素含有炭化水素等の炭化水素、更には一酸化炭素を包含する。

好適な金属含有粒子は、約3.5～約70ナノメートルの直径を有する鉄、コバルト又はニッケル含有粒子であり得る。

このような粒子は、例えばアルミナ、炭素、又はケイ酸アルミウムを含むケイ酸塩の支持体のような化学的に適合性の耐火性支持体上に担持され得る。

一具体例において、金属含有粒子の表面は例えば電磁波により約850℃～約1800℃の温度まで独立して加熱され、粒子の温度を気体状炭素含有化合物の温度よりも高くする。

他の具体例では、約1/10気圧～約10気圧の圧力で約10秒～約180分の間、金属含有粒子を炭素含有化合物と接触させる。この具体例では、金属含有粒子は鉄含有粒子であり、気体状炭素含有化合物はベンゼンであり、反応温度は900℃～1150℃であり、炭素含有化合物と金属含有粒子との比は約1000:1より大とする。接触は気体状水素の存在下で実施され得る。更に、鉄含有粒子は例えばアルミナ又は炭素の化学的に適合性の耐火性支持体上に担持され得る。

本発明の上記方法によれば、実質的に均一な複数の実質的に円柱状の炭素ファイブリルが得られ、好ましくは、こうして製造されたファイブリルの各々は相互に実質的に等しい直径を有している。一具体例において、金属含有粒子は予め形成しておく。

ファイブリルは例えば有機ポリマー、無機ポリマー又は金属のマトリックスを有する複合体で使うことができる。一具体例においてファイブリルは強化用に構造材料に配合される。別の具体例においてファイブリルは材料の電気又は熱電動率を増加させるため、電極又は電解コンデンサプレート

の表面積を増加させるため、触媒用の担体を提供するため、又は物体を電磁波からシールドするために使用され得る。

発明の具体的な説明

本発明では実質的に円柱状 (cylindrical) の炭素ファイブリルを製造し得る。この炭素ファイブリルは約3.5から約70ナノメートルのほぼ一定の直径と、直径の約 $10^2$ 倍以上の長さ

と、規則的に配列した炭素原子の実質的に連続な層の多層からなる外部領域と、内部コア領域とを有し、前記各層及びコアがファイブリルの円柱軸に実質上同心的に配置されており、前記規則的に配列した炭素原子の各層は、C軸がファイブリルの円柱軸に実質的に直交している黒鉛質からなることを特徴とする。炭素ファイブリルは全体が熱炭素被膜を実質的に有さない。「円柱状」という用語はここでは広い幾何学的意味、即ち1つの固定直線と平行に移動し且つ1つの閉じた曲面を形成する直線によつて描かれる面という意味で使用される。円又は楕円は円柱体が有し得る多くの曲線のうちの2つにすぎない。

前記炭素ファイブリルの内部コア領域は中空であり得、又は外部領域の規則的炭素原子より不規則な炭素原子を含んでいてもよい。ここで使用する「規則的炭素原子」という表現はC軸がファイブリルの円柱軸とほぼ直交するような黒鉛質領域を意味する。

一具体例では、炭素ファイブリルの長さはそのファイブリルの直径の約 $10^3$ 倍より大きい。別の具体例ではファイブリルの長さはそのファイブリルの直径の約 $10^4$ 倍より大きい。一具体列ではファイブリルの直径は約7から約25ナノメートルの間である。別の具体例では内部コア領域は約2ナノメートルより大きい直径を有する。

より特定の、実質的に円柱状の個々の炭素ファイブリルを製造するための本発明方法は、適当な時間の間適当な圧力下で触媒、即ち適当なバラバラの金属含有粒子を適当な前駆物質、即ち適当な機体状炭素含有化合物に約850℃から約1200℃の温度で接触させることからなる。炭素含有化合物(前駆物質)対金属含有粒子(触媒)の乾燥重量ベースの比は少なくとも約100:1が適当である。

本発明では反応パラメータを適切に組み合わせれば種々の炭素含有化合物を適当な前駆物質として使用し得ると考えられる。ここで例示する一具体例では、前駆物質がベンゼンである。他の適当な前駆物質としては炭化水素及び一酸化炭素が考えられる。炭化水素前駆物質は芳香族、例えばベンゼン(本明細書の実施例)、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はこれらの混合物であつてよい。あるいは、前記炭化水素は非芳香族、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物であつてもよい。前記炭化水素または炭素を

含むもの、例えばメタノールもしくはエタノールのごときアルコール、アセトンのごときケトン、及びホルムアルデヒドもしくはアセトアルデヒドのごときアルデヒド、又はこれらの混合物であつてもよい。

前駆物質以外の重要な反応パラメータとしては、触媒の組成及び前処理、触媒支持体、前駆物質温度、触媒温度、反応圧力、滞留時間もしくは成長時間、並びに供給組成物が挙げられる他、任意の希釈剤（例えばAr）、もしくは炭素と反応して気体生成物を発生させ得る化合物（例えばCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>O）の存在及び濃度が挙げられる。これら反応パラメータは相互依存性が極めて大きいので、本発明の炭素ファイブリルは、これら反応パラメータを適当に組み合わせることによつて成長しうる。好ましい反応パラメータの概要を示すと、反応時間を短くすること（反応時間がより長くなれば、炭化水素前駆物質の熱分解が促進される。）、供給ガス流中の水素に対する炭化水素前駆物質の比率を小さくすること、炭化水素前駆物質の熱分解を抑制するため反応温度を低くすること、及び、ベンゼン及びメタンのような熱的に安定な炭化水素前駆物質を使用することである。しかしながら、これらの好ましい反応パラメータもまたその他の反応パラメータに依存して、適宜変更調節し得る。本発明における反応パラメータの適当な組み合わせの具体的な例は、後述する実施例に示す。

また、反応パラメータを適当に組み合わせれば種々の遷移金属含有粒子を適当な触媒として使用し得ると考えられる。現時点で好ましい一具体例では、金属含有粒子が約3.5から約70ナノメートルの直径を有し且つ鉄、コバルトもしくはニッケル、又はこれらの合金もしくは混合物を含む粒子からなる。

一つの実施態様では、炭素と反応して気体生成物を生じ得る化合物の存在下で前記金属含有粒子を炭素含有化合物に接触させる。このような実施態様では、炭素と反応し得る化合物がCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Oからなる。

触媒粒子は適度に均等な直径を有し且つ互いに分離しているか、又は少なくとも結合の弱い集合体として結合し合うにすぎないことが望ましい。これら粒子は適当な前処理を介して、又は反応条

件下で容易に活性化できれば、反応器に導入する前に活性形態を有していなくてもよい。一連の前処理の条件は使用する触媒及び炭素含有化合物に依存し、且つ他の前記反応パラメータにも依存し得る。これら前処理条件の一例を下記の実施例で示した。金属含有粒子は最適な物理的形態として、金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩等の形態で析出し得る。そのためには極めて小さい均等粒子を析出し且つ安定化させるための良く知られたコロイド技術を使用し得る。例えば、水和酸化第2鉄を容易に分散し得る直径数ナノメートルの均等球体の形態に析出させるSpiro他の技術は触媒の調製に極めて的している。J. Am. Chem. Soc. 8(12): 2721 - 2726 (1966); 89(22): 5555 - 5559 及び 5559 - 5562 (1967年) 参照。これらの触媒粒子は化学的に適合する耐火性支持体の上にデポジットし得る。この支持体は反応条件下で堅固でなければならず、触媒にとって有毒でなく且つ形成後のファイブリルから容易に分離できるようなものでなくてはならない。アルミナ、炭素、石英、ケイ酸塩及びケイ酸アルミニウム、例えばムライトはいずれも適当な支持体材料である。取出しを容易にすべく、これら支持体は好ましい物理的形態として、反応器からの出し入れが簡単な薄いフィルム又はプレート

の形状を有する。小さい金属粒子は反応器内での金属含有蒸気の熱分解によつて形状することもできる。例えば、フェロセン蒸気からは鉄粒子を形成し得る。この方法はファイブリル成長が反応器全体にわたって開始され、触媒粒子を支持体に担持させる場合より大きな生産性が得られるという利点を有する。

反応温度は触媒粒子が炭素ファイブリル形成活性を示す程に十分に高くなければならないが、気体炭素含有化合物の熱分解炭素の形成を伴う大きな熱分解が生じないように十分に低くもなければならぬ。正確な温度範囲は使用する特定触媒系及び気体炭素含有化合物に依存する。例えば、ベンゼンは運動論的には約1100°Cまで熱的に安定しており、メタンは約950°Cまで、アセチレンは約500°Cまで安定している。気体炭素含有化合物の熱分解が活性ファイブリル形成触媒に必要な温度の近傍又はそれより低い温度で生起する場合には、触媒粒子を気体炭素含有化合物の温度より高

い温度に選択的に加熱し得る。この選択的加熱は例えば電磁波によつて行ない得る。

本発明の炭素ファイブリルは任意の所望圧力で製造でき、製造圧力は経済上の配慮によつて左右される。反応力は好ましくは1/10から10atmの間である。反応圧力はより好ましくは大気圧である。

一つの実施態様では、適当な鉄含有粒子とベンゼン（気体）とを約9：1の水素：ベンゼン混合物中約900℃の温度で約180分間約1atmの圧力で接触させることによつてファイブリルを形成する。炭素含有化合物対鉄含有粒子の乾燥重量ベースの比は1000：1より大きい。別の実施態様では、適当な鉄含有粒子とベンゼン（気体）とを約9：1の水素：ベンゼン混合物中約1100℃の温度で約1分間から約5分の間約1atmの圧力で接触させることによりファイブリルを形成する。乾燥重量ベースの炭素含有化合物対鉄含有粒子の比は約1000：1より大きい。この方法の好ましい実施態様では、鉄含有粒子を前述の如き化学的に適合した耐火性支持体に担持する。この耐火性支持体は好ましくはアルミナである。

本発明の炭素ファイブリルは成長すると非常に黒鉛質になる。個々の黒鉛質炭素層が木の年輪又は六角形の網目の金網を巻いたもののよう、繊維の長手軸を中心に同心的に配置される。通常は直径数ナノメートルの中空コアが存在し、このコアはより不規則な炭素で部分的又は全体的に埋められることもある。コアの周囲の各炭素層は数百ナノメートルにもわたつて延在し得る。隣接層の間隔は高解像度電子顕微鏡検査によつて測定し得、単結晶黒鉛に見られる間隔、即ち約0.339～0.348ナノメートルをほんの少し上回るにすぎない。

このような小さいファイブリルの物理的特性を直接測定する方法は無い。しかしながら前記ファイブリルを含む複合物の剛さは、より大きい十分に黒鉛化した炭素に関して測定したヤング率から予想される。

本発明に於いては、好ましくは、実質的に均一な複数の実質的に円柱状の炭素ファイブリルが得られる。これらのファイブリルは各ファイブリルの直径が互いにはば等しいという意味で実質的に均等である。各ファイブリルは熱的に析出した熱炭素を実施的に含まない。このような複数のファイブリルを

製造する方法は、前述のごとき適当な金属含有粒子と適当な気体状炭素含有化合物とを、約850℃から約1200℃の温度で適当な時間にわたり適当な圧力下で接触させることからなる。乾燥重量ベースでの炭素含有化合物対金属含有粒子の比は少なくとも約100：1である。この方法を用いれば、実質的に均一の複数のファイブリル、例えば各々が互いにはば等しい直径を有するようなファイブリルを得ることができる。

本発明の炭素ファイブリルは、構造材料として使用される複合物に使用でき、炭素ファイブリルを含む複合物とすることができる。この種の複合物は熱分解炭素もしくは非熱分解炭素又は有機ポリマー、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリフエニレン、ポリスルホン、ポリウレタンもしくはエポキシ樹脂等のマトリクスも含む。好ましく具体例としてはエラストマー、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。

前記複合物のマトリクスは別の具体例では無機ポリマー、例えばセラミックス材料又はポリマー無機酸化物、例えばガラスからなる。好ましい具体例としてはガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミックス並びに他の耐火性セラミックス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

更に別の具体例では、前記複合物のマトリクスは金属である。適当な金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

本発明の炭素ファイブリルは他の種々の用途でも有用である。その一例として、電極又は電解キャパシタープレートに本発明の炭素ファイブリルを結合させてこれら電極又はプレートの表面積を増加させる方法がある。別の使用例として、本発明のファイブリルに触媒を結合させることからなる触媒担持法もある。この触媒は電気化学的触媒であり得る。

本発明の炭素ファイブリルはまた、材料の電気伝導性を向上させる方法においても有用である。この方法では電気伝導性を向上させる有効量の炭素ファイブリルを当該材料に混入する。

本発明の炭素ファイブリルはまた、材料の熱伝導

性を向上させる方法においても使用し得る。この方法では熱伝導性を向上させる有効量の炭素フィブリルを当該材料に混入する。

本発明の炭素フィブリルは更に、物体を電磁波から遮蔽する方法でも使用される。この方法では、有効遮蔽量の炭素フィブリルを当該物体に混入する。

次に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は本発明の理解を助けるものとして記述したにすぎず、請求の範囲の記載のごとき本発明を限定するものではない。

#### 実施例

#### 材 料

実施例で使用した以下の材料は市販の材料である。ベンゼン (試薬品質)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Baker Analyzed Crystal)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Baker Analyzed Granular)、 $\text{KNO}_3$  (Baker Analyzed Crystal) 及び  $\text{NaHCO}_3$  (Baker Analyzed Crystal) はいずれも J. T. Baker Chemical Company、Phillipsburg、New Jersey の製品。CO (C. P. 品質) は Air Products and Chemicals、Inc.、Allentown、Pennsylvania の製品。KOH (C. P. ペレット) は Mallinckrodt Inc.、Lodi、New Jersey の製品。実施例で使用した水は脱イオン水。Vycor<sup>®</sup> ガラス管は Corning、Glass Works、Corning、New York の製品である。

Davison SMR-37-1534 SRA アルミナは平均結晶子サイズ  $15\text{\AA}$ 、平均凝集物サイズ  $0.2\mu$ 、平均粒度  $15\mu$  の  $\alpha$ -ベーマイトである。

Degussa Aluminium Oxid C は、表面積  $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒度  $200\text{\AA}$ 、見掛けバルク密度  $60\text{ g/l}$  の  $\gamma$ -アルミナである。

Cabot Sterling R V-9348 炭素粉末は、最小炭素含量 99.5%、表面積  $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒度  $750\text{\AA}$ 、見掛け密度  $161\text{ lb/ft}^3$  のファーンエスブラックである。

#### 分 析

電子顕微鏡写真は前て Zeiss EM-10 電子顕微鏡による。

#### 触媒調製物

#### 触媒 1 の調製

Sugimoto 及び Matijevic、J、Colloid & Interfacial Sci、74: 227(1980) の方法でマグネ

タイト分散液を調製した。電子顕微鏡観察によれば、粒度は  $175\sim 400\text{\AA}$  の範囲であり平均粒度は約  $260\text{\AA}$  (第 1 図及び第 2 図) であることが判明した。

#### 5 触媒 2 の調製

磁性攪拌棒を備えた 4 オンスの広口ガラスジャーに  $10\text{ g}$  の Davison SMR-37-1534 SRA アルミナ粉末を導入した。 $\text{H}_2\text{O}$  中の  $0.81\text{M}$  の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  を攪拌粉末に初期湿潤点まで滴下した。 $4.1\text{ ml}$  が必要であつた。

#### 触媒 3 の調製

触媒 2 の調製で得られた湿性粉末の一部を攪拌を伴うジャーに入れたまま高温プレート上で加熱して乾燥させた。 $\text{NO}_x$  が発生する温度より定温に維持した。

#### 触媒 4 の調製

Davison SMR-37-1534 SRA アルミナ粉末の一部を Vycor<sup>®</sup> 管で  $900^\circ\text{C}$  の空気流中で 90 分間焼成した。磁性攪拌棒を備えた 4 オンスの広口ジャーに  $1.9977\text{ g}$  の焼成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を入れた。これを攪拌しながら  $0.81\text{M}$  の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  の  $\text{H}_2\text{O}$  溶液を初期湿潤点まで滴下した。 $0.6\text{ ml}$  が必要であつた。高温プレート上で攪拌しながら湿性粉末を乾燥した。

#### 25 触媒 5 の調製

蓋ができる 4 インチのラテックス漿液重合管で  $0.44\text{ g}$  の Degussa Aluminium Oxid C (発煙  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を計量した。管に蓋をしアルゴンを通気してから  $1\text{ ml}$  の  $0.5\text{M}$  KOH と  $1\text{ ml}$  の  $2.0\text{M}$   $\text{KNO}_3$  と  $6\text{ ml}$  の予め濾過した脱イオン水とを注入した。混合物にアルゴンを 5 分間通気し  $2.0\text{ ml}$  の  $0.101\text{M}$   $\text{FeSO}_4$  を注入した。混合物にアルゴンを 1 分間通気した。管を  $90^\circ\text{C}$  の油浴にいれアルゴン通気を 5 分間維持した。通気を中止し静止性消化 (quiescent digestion) を開始した。(油浴温度のコントロールが不完全で温度が  $105^\circ\text{C}$  に上がったので  $90^\circ\text{C}$  に戻した)。消化総時間は 2 時間であつた。

静置した系は白色沈澱物と透明な上清とに分離した。これを遠心分離し、上清を傾瀉し、沈澱物を予め濾過した脱イオン水に再度懸濁させた。この操作を 2 回以上繰り返した。最終上清の pH は約 8.5 であつた。水を傾瀉し沈澱物にアルゴンを吹き込んで半乾燥し、エタノールに再度懸濁させ

た。

#### 触媒 6 の調製

Davison SMR-37-1534 SRA アルミナ粉末の一部を Vycor<sup>®</sup> 管にいれ 900℃ の空気流中で 2 時間焼成した。蓋のできる 4 インチの重合管に 1 g の生成物を入れ、アルミナを完全に被覆するに十分な量の 1.6M の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液を添加した。管に蓋をし発泡が停止するまで減圧した。これを排気し、余剰の液体を M ガラス焼結フィルターで濾別した。湿性ケーキをセラミックポートに入れ 500℃ の空気流中で 1 時間焼成した。

#### 触媒 7 の調製

遠心分離ボルトを用い、6.06 g の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を 50 ml の予め濾過した脱イオン水に溶解した。溶液に 2.52 g の  $\text{NaHCO}_3$  を添加した。発泡が停止すると溶液にアルゴン を 5 分間通気した。生成した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ソルは透明溶液であった。

Cabot Sterling R V-9348 炭素粉末の一部をムライト管中の Vycor<sup>®</sup> ポートでアルゴン流下で 1100℃ で 1 時間焼成した。これをアルゴン下で室温まで放冷した。4 インチの重合管に約 0.25 インチの層を形成すに十分な炭素を導入した。管を減圧し 2 ml の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した。発泡が停止すると管を排気し懸濁液を M-ガラス焼結漏斗で濾過した。ケーキを風乾し Vycor<sup>®</sup> 管でアルゴン流下で 500℃ で 1 時間加熱した。

#### 触媒 8 の調製

4 インチの重合管中で 0.4876 g の焼成 Cabot Sterling R V-9348 炭素粉末を減圧し 2.0 ml の 0.81M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液を添加し。発泡が停止すると管を排気しケーキを風乾した。

#### 触媒 9 の調製

(赤外線用 KBR ディスクを製造するために) ステンレスダイで Cabot Sterling R V-9348 の粉末を圧縮してペレットを形成した。0.12 g のペレットを 4 インチの重合管中で減圧し (触媒 7 と同様にして) 新しく調製した 0.05 ml の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ソルを添加した。管を排気し固体を風乾した。

#### 触媒 10 の調製

4 インチ重合管中で空気中で 900℃ で 2 時間焼成した Davison SMR-37-1534 SRA アルミナ 0.23 g を減圧し (触媒 7 と同様にして) 新しく調製した 2.0 ml の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ソルを添加した。管を排気し、M-ガラス焼結フィルターで固体を濾別し

た。ケーキを風乾した。

#### ファイブリル合成実験

##### 実施例 1~7

実施例 1~7 はファイブリル合成実験に関する。表 1 は実験条件及び結果の要約である。特に注釈がなければ、ファイブリル前駆物質は約 9 : 1 の水素 : ベンゼン混合物の形態で使用されるベンゼンであり、ガス流速は、 $\text{H}_2$  及び Ar の場合は 300 ml/分、 $\text{CO}/\text{H}_2$  の場合は  $\text{CO}$  は 300 ml/分で  $\text{H}_2$  は 100 ml/分、(容量比が約 9 : 1 の)  $\text{Ar}/\text{C}_6\text{H}_6$  又は  $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$  の場合は 20℃ のベンゼンに通す Ar 又は  $\text{H}_2$  は 300 ml/分である。反応器をアルゴンで少し掃気して空気と水素とを常に分離しておいた。各実験のプロトコールは同じである。このプロトコールを実験例 1 及び 4 に関して詳述する。

##### (a) 実施例 1

上記で調製した触媒 2 を超音波によつて水に分散させセラミックポートに移した。ポートを室温で電気炉内の 1 インチ Vycor<sup>®</sup> 管の中央に入れた。

炉の温度を室温から 500℃ に上昇させ空気下 500℃ に 60 分間維持した。反応器をアルゴンで少し掃気した。次に水素下で 15 分間を要して温度を 500℃ から 900℃ に上昇させ、水素流下 900℃ に 60 分間維持した。

次に気体流を水素 : ベンゼン (9 : 1) 混合物に代えて 900℃ に 180 分間維持した。

炭化水素流を停止しアルゴンで置換し反応器を室温まで放冷した。ポートを管から取り出しポートから多量の炭素を掻き取った。この炭素を超音波によつてエタノールに分散させ 10  $\mu\text{l}$  のサンプルを電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡写真によれば、直径 10~45 nm の多数のファイブリルが確認された (第 3 図)。

##### (b) 実施例 4

上記で調製した触媒 3 をセラミックポート中で分散させた。ポートを実施例 1 で使用したのと同じ電気炉内の 1 インチのムライト管に入れた。

炉の温度を 15 分間を要して室温から 500℃ に上昇させ空気下 500℃ に 60 分間維持した。反応器をアルゴンで少し掃気した。次に水素下で 20 分間を要して温度を 500℃ から 900℃ に上昇させこの水素流下で 900℃ に 60 分間維持した。次に同じ水素流下で温度を更に 20 分間で 1100℃ に上昇させた。

次に気体流をベンゼン飽和水素に代えて1100℃に5分間維持した。アルゴン下で室温に冷却し実施例1の手順でサンプルを調製し電子顕微鏡で観\*

察した。電子顕微鏡写真によれば、直径3.5~30nm、特に約25nmの多数のフィブリルが確認された(第4図)。

表 1: フィブリル合成実験

実施例 番号	成長温度 (℃)	触媒 番号	成長時間 (分)	予処理条件
1	900	2	180	60分間500℃(空気) 15分間で500-900℃(H <sub>2</sub> ) 60分間900℃
2	900	4	180	35分間で24-900℃(Ar) 60分間900℃(H <sub>2</sub> )
3	900	1*	180	20分間で26-350℃(H <sub>2</sub> ) 15分間350℃(H <sub>2</sub> ) 10分間で350-400℃(CO/H <sub>2</sub> ) 210分間400℃(CO/H <sub>2</sub> ) 26分間で400-900℃(Ar)
4	1100	3	5	15分間で25-500℃(空気) 60分間500℃(空気) 20分間で500-900℃(H <sub>2</sub> ) 60分間900℃(H <sub>2</sub> ) 20分間で900-1100℃(H <sub>2</sub> )
5	1100	3	1	10分間で85-500℃(空気) 60分間500℃(空気) 20分間で500-900℃(H <sub>2</sub> ) 60分間900℃(H <sub>2</sub> ) 10分間で900-1100℃(H <sub>2</sub> )
6	1100	6	5	15分間で42-500℃(Ar) 15分間で500-900℃(H <sub>2</sub> ) 60分間900℃(H <sub>2</sub> ) 15分間で900-1100℃(H <sub>2</sub> )
7	1100	3	5	20分間で26-500℃(空気) 60分間500℃(空気) 10分間で500-750℃(H <sub>2</sub> ) 60分間750℃(H <sub>2</sub> ) 10分間で750-500℃(H <sub>2</sub> ) 60分間500℃(Ar/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) 90分間500℃(H <sub>2</sub> ) 30分間で500-1100℃(Ar)

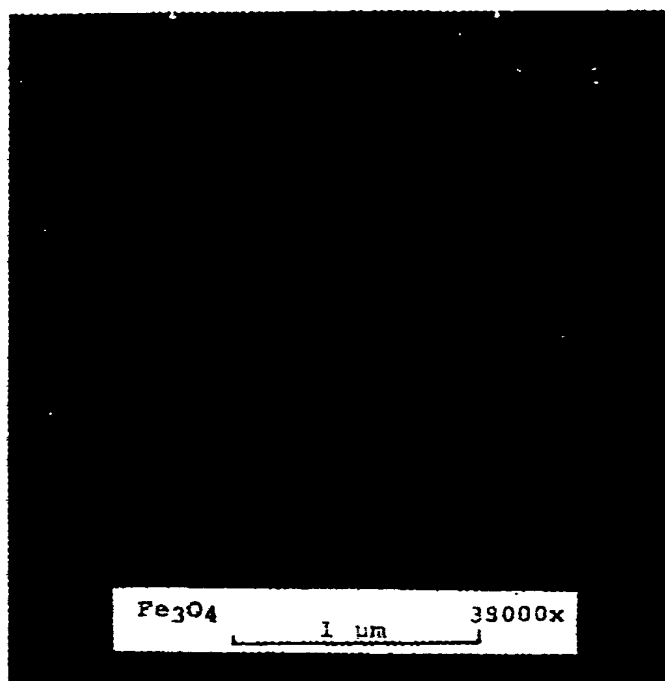
\* 触媒1は炭素繊維に担持させた。

#### 図面の簡単な説明

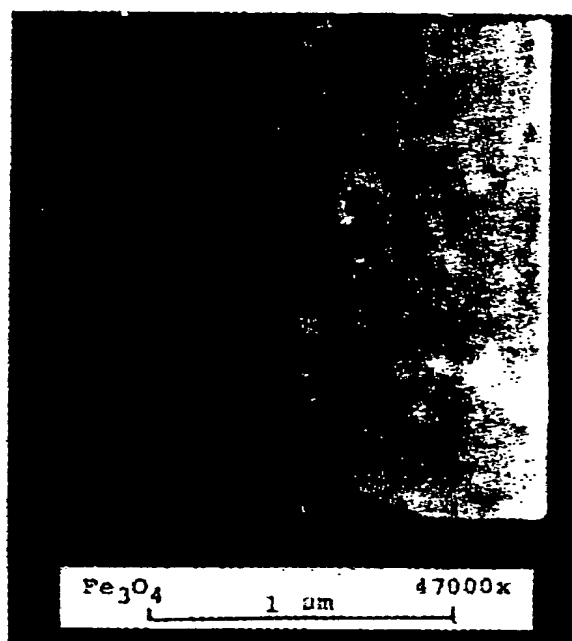
第1図はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>から構成される触媒粒子の分散状態を示す説明図、第2図はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>から構成される触媒粒子の分散状態を示す説明図、第3図は10

~45nmの直径の多数の炭素フィブリルを触媒支持体及び反応残渣と共に示した説明図、第4図は約25nmの直径の炭素フィブリルを触媒支持体及び反応残渣と共に示した説明図である。

第1図



第2図



第3図

1  $\mu$ 

6200x



第4図

0.5  $\mu$ 

37800x

